

Zur Kenntnis der organischen Substanz des Posidonienschiefers.

I. Untersuchungen über den Stickstoffgehalt

Kroepelin, Hans
Wurziger, Johannes

Veröffentlicht in:
Abhandlungen der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 1, 1949, S. 28-32



Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig

Zur Kenntnis der organischen Substanz des Posidonienschiefers

I. Untersuchungen über den Stickstoffgehalt

Von Hans Kroepelin und Johannes Wurzel

Experiments showed, that it is not possible to extract the organic matter of the oil shale without decomposing the substance. The present paper reports the quantity of nitrogen in several organic matters. The quantity of nitrogen remains nearly unchanged at the used operations. A considerable higher quantity of nitrogen was found only in one fraction. The consequences from this were discussed.

Die Gewinnung von flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen durch Schwelung von bituminösen Schiefen wird seit Jahrzehnten betrieben. Zu dauernder wirtschaftlicher Bedeutung sind bisher nur wenige Vorkommen gelangt, z. B. vor allem in Estland und in Schottland. Erst in letzter Zeit scheint, zumal in den Vereinigten Staaten, dem Ölschiefer die Bedeutung zugemessen zu werden, die ihm auf Grund seiner weiten Verbreitung für die Versorgung der Welt mit flüssigen Brennstoffen zukommt. Der Ölschiefer kann eines Tages ebenso wichtig werden, wie es die Kohle heute ist.

Unsere derzeitigen Arbeiten beschäftigen sich nicht mit Problemen der Schwelung, sondern sollen uns eine nähere Kenntnis der im sogenannten Posidonienschiefer enthaltenen möglichst wenig veränderten organischen Substanz verschaffen.

1. Die organische Substanz des Posidonienschiefers hat bereits J. Barlot¹⁾ durch Auflösen der mineralischen Anteile in Salzsäure und Flußsäure gewonnen. Da wir vermuteten, daß bei der Säurebehandlung eine Polymerisation der organischen Substanz eintritt, versuchten wir, eine Extraktion der organischen Substanz mit möglichst milden Mitteln zu erreichen. Auch wir konnten jedoch nur bei Temperaturen von 200° C und darüber durch Behandlung des feingepulverten Schiefers mit methylalkoholischer Lauge größere Mengen der organischen Substanz extrahieren.

Die Elementaranalysen der erhaltenen Extrakte zeigen, daß diese sich nicht sehr unterscheiden. Auf indirektem Wege konnten wir auch die Zusammensetzung der im Schiefer vorhandenen unveränderten organischen Substanz ermitteln. Hierüber wird an anderer Stelle eingehend berichtet werden. Als Kriterium für eingetretene Veränderungen soll hier der Stickstoffgehalt der bei den einzelnen Arbeitsgängen in dem Schiefer zurückbleibenden sowie der extrahierten Substanzen verfolgt werden.

2. Der Schiefer wurde mit 10%iger methanolischer Lauge im Autoklaven bei 200° C behandelt (A). Nach dem Abfiltrieren wurde erst mit Methanol (Arbeitsgang a), darauf mit Wasser extrahiert (Arbeitsgang b). Die Methanol-Extrakte wurden zur Trockene eingedampft, mit Äther extrahiert (Arbeitsgang a¹), der hierbei verbliebene Rückstand angesäuert und nochmals mit Äther extrahiert (Arbeitsgang a²). Die wässrige Extraktlösung wurde angesäuert (Arbeitsgang b), wobei die organische Substanz ausfiel. Diese Fällung wurde aus Alkohol umgefällt und mit

Äther extrahiert (Arbeitsgang b¹). — Nach der Methanol- und Wasser-Extraktion a) und b) wurde der Schiefer nochmals im Autoklaven mit methanolischem Alkali bei 200° C aufgeschlossen (C) und in analoger Weise weiterbehandelt (D). Aus der Übersichtstabelle gehen die notwendigen Einzelheiten hervor.

3. Über den Gesamt-Stickstoffgehalt von Posidonionschiefer liegen Angaben in der Literatur vor (Tabelle 1). Leider sind bei diesen Untersuchungen die Gehalte an organischer Substanz nicht angegeben worden. Die Tabelle 2 gibt eine Übersicht dieser Gehalte in den von uns untersuchten Schiefen. Bereits beim Kochen mit Natronlauge wird ein Teil des Stickstoffs ausgetrieben (Spalte 2). Der gesamte Stickstoffgehalt (Spalte 3), sowie der Gehalt an organischer Substanz (Spalte 4) sind gleichfalls angegeben. Diese Gehalte wurden als Differenz verschiedener Bestimmungen erhalten; dadurch sind die beiden niedrigsten Gehalte mit einer gewissen Unsicherheit behaftet.

4. Der Stickstoffgehalt der im Schiefer verbliebenen **nicht extrahierten Substanz** sei an Hand der beigegebenen Übersicht zuerst besprochen.

- A. Von den im lufttrockenen Schandelah-Schiefer (Rohschiefer) enthaltenen 0,37 % Stickstoff waren durch Natronlauge bereits 0,09 % direkt auszutreiben, so daß noch 0,28 % darin blieben. Auf die organische Substanz umgerechnet, ergibt sich ein Stickstoffgehalt von 2,25 %. Stremme³) gibt Analysenwerte für einen württembergischen Schiefer an, aus denen sich ein Stickstoffgehalt von 2,1 % für die organische Substanz berechnet.

- B. Nach 6stündigem Aufschluß mit methanolischem Alkali bei 200° C und erschöpfender Extraktion mit Methanol ergab sich ein Stickstoffgehalt für die organische Substanz des Rückstandes von 2,17 %.

- C. Nach der Methanol-Extraktion wurde der Schiefer mit Wasser ausgezogen. Die organische Substanz des Rückstandes enthielt 2,23 % Stickstoff.

- D. Nach nochmaliger gleicher Behandlung wie unter B und C wurde in der organischen Substanz des Rückstandes ein Stickstoffgehalt von 2,1 % gefunden.

Bei diesen Behandlungen wird organische Substanz extrahiert, gleichzeitig aber auch Mineralsubstanz gelöst, so daß der Bitumengehalt der Schiefer dabei zuweilen sogar etwas ansteigt.

Da sich der Stickstoffgehalt der organischen Substanz praktisch nicht ändert, kann geschlossen werden, daß die verbliebene Substanz keine starken Veränderungen erlitten hat.

5. Der Stickstoffgehalt der Extrakte bewegt sich ebenfalls um 2,3 %. Der Stickstoffgehalt im Trockenrückstand des Ätherextraktes bei dem Arbeitsgang a¹) beträgt 2,26 %, die Substanz des Wasserextraktes b) enthält 2,3 % und der daraus gewonnene Ätherextrakt b¹) 2,5 %.

Alle bisher besprochenen Rückstände und Extrakte stimmen also in ihrem Stickstoffgehalt weitgehend überein. Anders wird es bei der weiteren Aufarbeitung des Ätherextraktes aus dem angesäuerten Rückstand des eingedampften Methanolextraktes vom Arbeitsgang a). Dieser wurde durch Äther in einen löslichen Anteil mit 1,14 % Stickstoff und einen Rückstand mit 3,38 % Stickstoff zerlegt.

Eine andere Substanz, welche unter den gleichen Versuchsbedingungen gewonnen wurde, wie die mit 3,38 % Stickstoff, wurde mit Wasser extrahiert. Beim Ansäuern fiel der Extrakt aus; sein Stickstoffgehalt betrug 2,42 %. Der verbliebene wasserunlösliche Rückstand enthielt 6,7 % Stickstoff. Dies ist der höchste von uns bisher gefundene Wert.

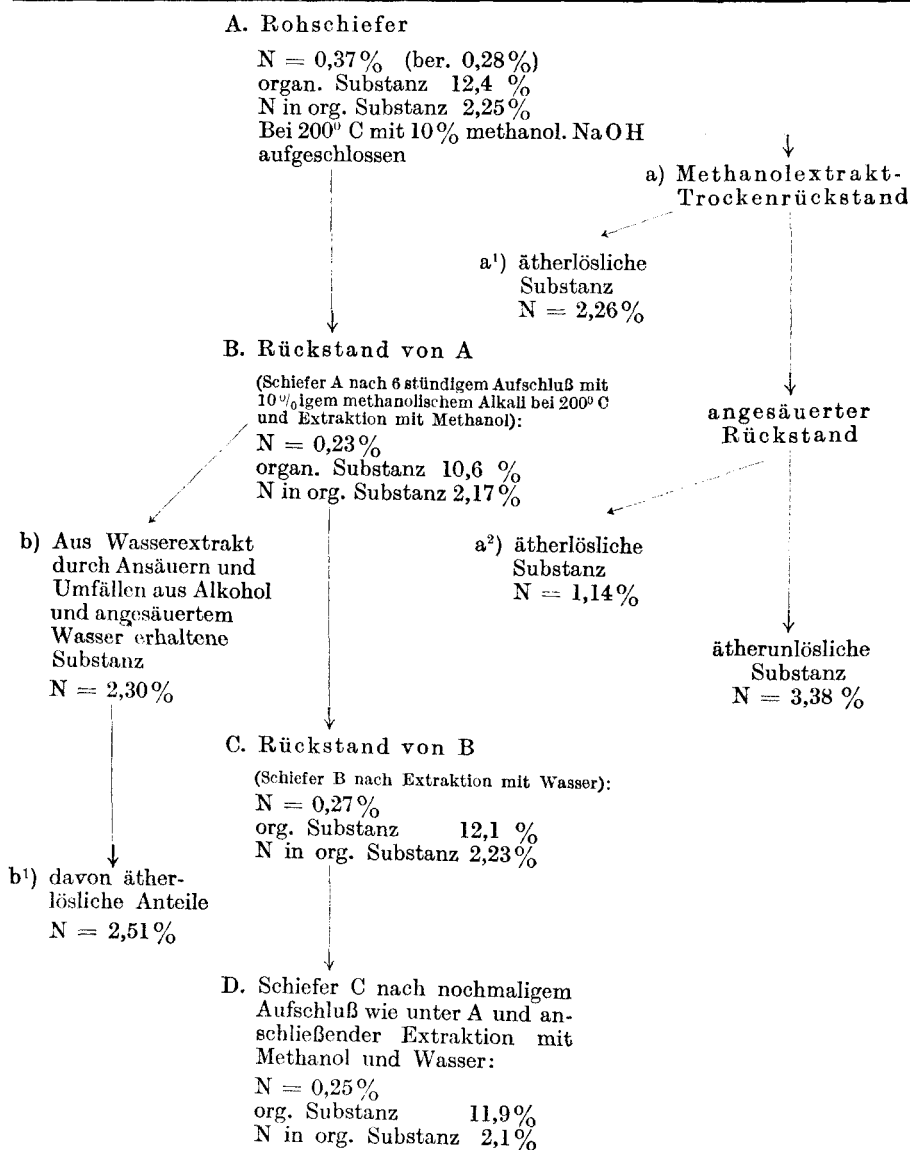
³ Wissenschaftl. Abhandl.

6. Aus dem Vorstehenden ergibt sich:

- a) Da die Ursubstanz durch **Alkalibehandlung löslich** wird, muß es sich um Substanzen von saurem Charakter handeln.
- b) Da nur ein Teil löslich wird, bei wiederholter gleicher Behandlung, aber immer von neuem Anteile der organischen Substanz in Lösung

Übersichtstabelle

Schiefer aus dem Vorkommen Schandelah bei Braunschweig



gehen, handelt es sich um einen fortschreitenden Abbau der Ursubstanz. Der gleiche Stickstoffgehalt der im Schiefer verbleibenden und der extrahierten Substanzen spricht dafür, daß die hochmolekulare Ursubstanz aus größeren Bausteinen besteht, die untereinander sehr ähnlich und durch chemische Bindungen miteinander verknüpft sind.

- c) Wenn es gelang, einige Anteile mit erheblich höherem Stickstoffgehalt zu isolieren, so dürften hier Produkte eines weitergehenden Abbaus der Bausteine gefaßt sein. Ihr hoher Stickstoffgehalt weist auf eine Entstehung aus Eiweißsubstanzen hin, wie der Stickstoffgehalt der Ursubstanz nur durch deren Entstehung auch aus Eiweißsubstanzen erklärt werden kann.
- d) Die verschiedenen Fraktionen, die wir bei der Aufarbeitung der organischen Substanz des Posidonienschiefers erhielten, gleichen sich im Stickstoffgehalt. Da alle Posidonienschiefer auf ähnliche Weise entstanden sein müssen, haben wir versucht, den Gehalt verschiedener Schiefervorkommen an organischer Substanz aus den Stickstoffwerten zu errechnen. Von dem gesamten (z. B. nach Kjeldahl) bestimmten Stickstoff des Schiefers wird der mit Alkali austreibbare Stickstoff abgezogen. Unter Zugrundelegung eines Stickstoffgehalts von 2,25 % läßt sich dann der Prozentsatz an organischer Substanz errechnen. Wie die Tabelle 3 zeigt, ergibt sich eine recht gute Übereinstimmung mit Ausnahme von Harderode I und III. Bei diesen Schiefen ist aber, wie schon unter 3. erwähnt, der Gehalt an organischer Substanz weniger genau bestimmbar.

Da der Stickstoffgehalt der Schiefer einfach bestimmt werden kann, der Gehalt an organischer Substanz aber nur schwierig, wird die analytische Arbeit durch die hier gefundene Beziehung bei Übersichtsanalysen sehr abgekürzt.

Tabelle 1^{a)}

Vorkommen	N %	Autor
Holzheim	0,45	Neubronner
Schandelah	0,50	Katz
Fallersleben	0,26	Beyschlag, Geolog. Landesanstalt, Berlin
Oelinghausen	0,26	„ „ „ „
Langenbrücken	0,21	P. Haas
Langenbrücken	0,49	P. Haas
Flechtorf	0,30	P. Haas

Tabelle 2

Vorkommen	N % mit Alkali auszutreiben	Gesamt-N %	Organische Substanz in %
Schandelah b. Braunschweig . .	0,09	0,37	12,4
Holzheim/Württ.	0,06	0,42	16,4
Harderode I (Weser)	0,07	0,26	7,3
Harderode II	0,06	0,29	10,5
Harderode III	0,08	0,28	8,2

Tabelle 3

Vorkommen	N %	N % mit Alkali austreibbar	N % Differenz	N % der org. Substanz (angenommen)	Org. Substanz in %	Org. Substanz in % (errechnet)
Schandelah	0,37	0,09	0,28	2,25	12,4	12,4
Holzheim	0,42	0,06	0,36	2,25	16,4	16,0
Harderode I	0,26	0,07	0,19	2,25	7,3	8,4
Harderode II	0,29	0,06	0,23	2,25	10,5	10,2
Harderode III	0,28	0,08	0,20	2,25	8,2	8,8

Zusammenfassung

Bei Versuchen, die organische Substanz des Posidonienschiefers zu extrahieren, ergab sich, daß dieses nicht ohne Abbau der Substanz möglich ist. In dieser Arbeit wird über die Untersuchung des Stickstoffgehalts der verschiedenen Substanzanteile berichtet. Im allgemeinen bleibt der Stickstoffgehalt bei den durchgeführten Operationen unverändert. Nur in einer Fraktion wurde ein beträchtlich höherer Stickstoffgehalt gefunden. Die Folgerungen hieraus werden erörtert.

Literatur

Oil Shale and Cannel Coal, Published by the Institute of Petroleum, The Adelphi, London 1938.

¹⁾ R. 98, S. 2. Ile Congrès du Pétrole. Paris, Juin 1937.

²⁾ W. Koehne, Geologische Geschichte der Fränkischen Alb. Abhandl. der naturhist. Gesellschaft zu Nürnberg. 17. Bd. Nürnberg 1907.

³⁾ Gustave Faber, Recherches en vue de la possibilité d'une Exploitation industrielle du chiste bitumineux du Toarcien dans le Grand-Duché de Luxembourg, Luxembourg 1947. S. 49.